

公開特許公報

特許願 A

昭和 48 年 10 月 9 日

特許庁長官 斎藤英輔 殿

1. 発明の名称

ジボウサン サイソウホウ
脂肪酸の製造法

2. 発明者

住所 新潟市西千代田町 3-410
氏名 岩井幸夫方式
審査

3. 特許出願人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 岩井幸夫 (電話番号 283-5125~5130)

4. 添付書類の目録

(1) 明細書

1通

(2) 願書副本

1通

(3) 図面

1通



明細書

1. 発明の名称

脂肪酸の製造法

2. 特許請求の範囲

オレフィン、一酸化炭素及び水を、第Ⅰb族金属の1価化合物及び沸化銀第一水よりなる触媒の存在下ヘロゲン化炭化水素溶液中で反応させることを特徴とする脂肪酸の製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明はオレフィンと一酸化炭素と水を反応させて脂肪酸を製造する方法に関する。

オレフィンと一酸化炭素を強酸性触媒存在下高圧下で反応させ、次いで反応生成物を水と接触させて原料オレフィンより炭素数が1個増加したカルボン酸を製造する方法はコクホ反応として知られている(特公昭 30-3362)。しかしこの方法によれば反応後大量の水で処理することにより触媒は失活し、これを再生、再使用するには著しい困難を伴う。これを解消す

⑯ 特開昭 50-62927

⑯ 公開日 昭 50.(1975) 5.29

⑯ 特願昭 48-113483

⑯ 出願日 昭 48.(1973) 10.9

審査請求 未請求 (全 3 頁)

府内整理番号 7308 4A

6656 43 7308 4A

6656 43

⑯ 日本分類

16 B61

16 B601

139G3

139G31

⑯ Int.Cl²

C07C 51/14

C07C 53/22

B01J 23/72

B01J 23/48

る為 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系触媒を使用する方法が提案され、この方法によれば反応により消費される化学量相当量の水を適宜添加することにより触媒の再生操作を伴うことなく、生成物を分離するのみで繰り返し反応を継続することが出来る(特公昭 33-6230)。又、過硫酸-Cu₂O 系触媒を使用してオレフィンと一酸化炭素を反応させると、反応に要する圧力を大幅に低下し得ることも見出されている(日本化学会春季講演予稿集、1738頁、1972年)。この報告は硫酸中の第一銅が、エチルアルコールの添加により一酸化炭素を異常に吸収する現象が見出されたことに基づくものであり、コクホ反応とは別異の反応と考えられているが、触媒に過硫酸を使用している為反応終了後多量の水を加えないと目的とする脂肪酸を取得できないという欠点は依然として残っている。

本発明者は酸化第一銅の如き第Ⅰb族金属の1価化合物及び $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系触媒の存在下オレフィン、一酸化炭素及び水を反応させて脂肪酸

を製造する方法について研究を進めたが、このままで反応生成物が放散系 ($\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系) に溶解し、生成物の分離回収が極めて困難なことを見出しえた結果、反応系にヘロダシ化炭化水素を溶媒として加えることにより反応生成物である脂肪酸は選択的に溶媒中に溶解し、放散用と溶媒用に分離することによって容易に脂肪酸を反応系から分離し得る本発明に至った。即ち本発明はオレフィン、一酸化炭素及び水を第 I b 族金属の 1 倍化合物及び多元環系一水系放散の存在下ヘロダシ化炭化水素溶媒中で反応させることによる。

本発明において使用する第 I b 族金属化合物としては銅、銀、金の化合物であり、酸化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅、酸化第一銀、硫酸第一銀、酸化第一金等が挙げられる。これらの添加量は反応すべきオレフィン 1 モルに対し 0.1～0.5 モル程度である。又 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系放散は水 1 モルに対し BF_3 0.4～1.0、好ましくは 0.7～1.0 の比率のものを反応すべきオレ

フィン 1 モルに対し BF_3 として 1～1.0 モル程度である。水の量が多くなると触媒能が劣化し、足りないときは脂肪酸が生成しないので、水が消費されるに伴い化学量論量の水を補充し、反応中常に上記の範囲に維持することが必要である。

本発明において使用し得るオレフィンとは、ブチレン、ベンゼン、ヘキサン、オクタン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン（これらの各種異性体を含む）等である。

オレフィン、一酸化炭素及び水を反応させるときの反応条件は圧力 0～50 気圧 G、好ましくは 0～20 気圧 G、温度 -20～80°C、好ましくは 0～50°C である。オレフィンはガス状で吹込んでも良く、反応溶媒に溶解して注入しても良い。

本発明において溶媒として使用するヘロダシ化炭化水素としては C_1 ～ C_{10} の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素のヘロダシ化物が広く使用出来、特にクロロベンゼン、プロモベンゼン、

フルオロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、アトラクロルエタン等が好ましい。

溶媒にヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類を使用したときは生成せる脂肪酸が比較例の如く放散時に残存する量が多くなるばかりではなく、放散の再使用によりその量は更に蓄積し放散活性を低下させる。

本発明によれば反応生成物を溶媒中に選択的に溶解することにより生成物の回収を容易にし、更に放散場中に生成物が蓄積して再利用されることもない為放散の再使用時における活性低下を防止することが出来、極めて好都合である。

実験例 1

200 g の三つロフラスコに Ca_3O 2 g、剤用 50 mL、 BF_3 3.4 g (0.5 モル) 及び水を。 $\text{BF}_3\text{/H}_2\text{O}$ モル比 0.9 の割合にして加え、十分攪拌しながら 30°C で一酸化炭素を常圧下 5 g 及びジイソブチレン 0.1 モルを吹込み反応

させた。反応終了後生成液を放散用と溶媒用に分離し、各層に含まれる脂肪酸量を測定した結果は第 1 表の如くである。

第 1 表

溶媒	放散用中の脂肪酸量 X g	溶媒用中の脂肪酸量 Y g	$Y/X + Y$
クロルベンゼン	2.14	11.77	8.45
プロムベンゼン	2.15	8.90	8.25
クロロホルム	0.66	10.90	9.44
ジクロロメタン	0.28	2.51	9.65
1, 2, 2'-アトラクロルエタン	0.59	8.66	9.35
クロルシクロヘキサン	1.54	7.05	8.23
比シクロヘキサン	8.85	5.11	3.65
メチレン	4.23	9.57	6.20

実験例 2

実験例 1において Ca_3O の代わりに Ag_3O を

用いた以外は全て同じ条件でシクロヘキサンと
クロロベンゼンを溶媒として使用し反応させた
結果を第2表に示す。

第2表

	溶 媒	触媒中の耐 火防歛量 X _g	溶媒中の耐 火防歛量 Y _g	Y/X+Y _g
実施例	クロロベンゼン	0.01	8.19	92.8
比較例	シクロヘキサン	2.1	5.28	60.8

ここでシクロヘキサンを溶媒とした場合、触媒
相と溶媒相以外に更に中間相が生じ、と共に耐
火防歛量92.8%が存在した。

実施例 3

実施例1においてオレフインとしてオクタン
-1を用いた以外は全て同じ条件でメチナレン
とクロロベンゼンを溶媒として使用し反応させ
た結果を第3表に示す。

第3表

	溶 媒	触媒中の耐 火防歛量 X _g	溶媒中の耐 火防歛量 Y _g	Y/X+Y _g
実施例	クロロベンゼン	0.08	6.28	96.0
比較例	メチナレン	0.26	3.64	93.3

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 有川 恵一